

ESTUDIO DE LA SORCIÓN E INTERCAMBIO DE IONES NÍQUEL (II) MEDIANTE IMPULSOS ULTRASÓNICOS EN UN PRODUCTO ZEOLITOIDE.

J. O. Prieto García¹; P. J. Villegas Aguilar³; E. Primelles Alberteris²; B. Bucki Wasserman⁴; S. Molina Ibañez¹

¹Departamento de Lic. Química, Fac. Química - Farmacia, Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, 54830, Cuba. Teléfono: (+53) 42 273173 - Fax: (+53) 42 281608 - email: elisabete@divepvc.co.cu

²Centro de Estudios de Química Aplicada, Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, 54830, Cuba. Teléfono: (+53) 42 281510 - Fax: (+53) 42 281608

³Centro de Estudio de Termoeenergética Azucarera, Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, 54830, Cuba. Teléfono: (+53) 42 281194 - Fax: (+53) 42 281608 - email: pjva@fim.uclv.edu.cu

⁴GESE, Unidad Académica Confluencia, Universidad Tecnológica Nacional, Plaza Huincul, 8318, Neuquén, Argentina. Teléfono: (+54) 299 4963292 - Fax: (+54) 299 4960510 - Email: buck@arnet.com.ar

RESUMEN

Se expone la determinación que rige el proceso de adsorción de iones Ni (II) en un producto de base silícica de estructura zeolítica obtenido mediante un proceso de gelificación. Se seleccionaron dos fracciones con diferentes diámetros de partículas (0.071 y 0.125 mm de diámetro) a las cuales se le determinan la densidad aparente, densidad aparente por aprisionamiento, densidad verdadera, compresibilidad, porosidad, factor de forma, superficie específica y volumen de poro. El proceso de sorción se lleva a cabo con determinadas condiciones de acidez, temperatura, pulso, concentración de iones Ni^{2+} y diámetro de partícula. Además se determinan algunos parámetros cinéticos del proceso de adsorción a batch como el coeficiente de difusión interna, concentración del tiempo medio, constante de velocidad de difusión interna, coeficiente de velocidad de los mecanismos de difusión externa e interna, comprobándose que el mecanismo controlante del proceso de adsorción es la difusión en la capa externa. Se determinan los parámetros correspondientes al modelo de Freundlich.

Palabras claves: Adsorción, gel zeolitoide, ultrasonido, batch, modelo de Freundlich

I. INTRODUCCIÓN

Los ultrasonidos son vibraciones y ondas elásticas en una banda de frecuencia de $10^4 - 10^9$ Hz. La propagación de ultrasonido por un medio físico provoca una serie de efectos específicos que son empleados con fines científicos. ^(1; 2, 3)

Esta técnica es empleada para favorecer el intercambio iónico, proceso en el que se distinguen tres etapas fundamentales: ⁽⁴⁾

- La difusión externa de los iones intercambiables hacia la superficie exterior del adsorbente y a la inversa.
- La difusión interna de los iones intercambiables en las partículas de los adsorbentes.
- La reacción química heterogénea.

En la mayoría de los casos la velocidad de la reacción química supera considerablemente la de difusión de los reactivos y los productos de la reacción, lo que trae como consecuencia que los procesos difusivos sean los determinantes en la velocidad global del proceso.

El uso de ultrasonido permite favorecer los procesos de intercambio iónico al provocar la apertura mas completa de los microporos bajo la acción de la cavitación. En condiciones de cavitación crece el número de enlaces moleculares no compensados en la superficie del adsorbente, incluyendo la superficie de las paredes de los capilares, al mismo tiempo que se facilita la entrada de la solución en los microcapilares que de otro modo son inaccesibles. Los procesos intracapilares se intensifican en el campo acústico a cuenta del efecto acusticapilar relacionado con el aumento de la altura y velocidad de ascenso del líquido en los capilares. En trabajos experimentales se muestra que el ultrasonido acelera los procesos difusivos externos, crea zonas de macro y microagitación, reduce los gradientes de concentraciones en el límite de separación de las fases sólida y líquida. La velocidad de las reacciones químicas heterogéneas depende de la velocidad de difusión de las moléculas e iones hacia los límites de separación de las fases, de la interacción química y la difusión de los productos de reacción. ⁽⁵⁾

II. MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio de la cinética de la adsorción de iones níquel en geles silícicos se realiza a partir del análisis de las curvas cinéticas obtenidas experimentalmente, utilizando la metodología propuesta por Chelishchev, ⁽⁶⁾ La misma que se basa en la observación del tiempo medio en que ocurre el proceso de adsorción, permite conocer los parámetros cinéticos, y brinda la información a partir del comportamiento general del adsorbente en un rango de concentraciones determinado. A continuación se expresan las fórmulas fundamentales empleadas:

Radio medio de partícula:

$$r_m = D_m / 2 \quad (1)$$

Donde D_m es el diámetro medio de partículas.

Coefficiente de velocidad de difusión interna (cm^2/s):

$$D_i = 0.03(r_m)^2 / t_{0.5} \quad (2)$$

Donde $t_{0.5}$ es el tiempo en el que se alcanza el 50% de la capacidad de sorción.

Concentración del tiempo medio:

$$C_t = (C_o - C_A) / 2 + C_A \quad (3)$$

Donde C_o es la concentración inicial de níquel en la solución (mg/L) y C_A en el equilibrio (mg/L).

Constante de velocidad de difusión interna (1/s):

$$B = \pi D_i / r_m^2 \quad (4)$$

Coefficiente de velocidad del mecanismo de difusión externa (cm^2/s):

$$D_e = [(dq/dt) r_m \Delta r] / 3 C_o \quad (5)$$

Donde dq/dt es la velocidad de sorción del ion en condiciones de equilibrio (mg/L.s) y Δr es el espesor de la capa de difusión ($10^{-2} - 10^{-3}$ cm)

Constante de velocidad del mecanismo de difusión externa R (1/s):

$$R = (dq/dt) / C_t K \quad (6)$$

Donde K es el coeficiente de equilibrio de distribución (cantidad de níquel en la solución en el tiempo medio).

$K = C_z / C_t$ y donde $C_z = [(C_o - C_t) / m] \cdot 1000$

III. PARTE EXPERIMENTAL

El adsorbente empleado presenta las características físicas que se detallan en la Tabla 1.

Tamaño de grano (mm)	0,071	0,125
Densidad aparente (g/cm^3)	0,31	0,35
Densidad aparente por aprisionamiento (g/cm^3)	0,61	0,62
Densidad verdadera (g/ml)	1,848	1,848
Compresibilidad (%)	49,18	43,54
Porosidad (%)	83,23	81,08
Factor de forma	0,23	0,29
Superficie específica (m^2/g)	521	400
Volumen de poro (m^3/g)	0,0092	0,0127

Tabla 1. Características físicas del adsorbente.

El proceso de adsorción con ultrasonido se realizó empleando 40 ml de solución de iones Ni^{2+} interactuando con 0,1 g de adsorbentes silíceo de acuerdo a las condiciones que se describen en el diseño experimental, determinándose la concentración residual de los iones Ni^{2+} y la concentración de iones Ca^{2+} mediante la técnica de absorción atómica. ⁽¹³⁾ Se realizó un diseño experimental 2^{6-2} empleando dos fracciones de diámetros de partícula (0,12 y 0,07 mm), concentraciones iniciales (1 y 0,5 g/l), pH (8 y 4), pulsos (0,5 y 6 s), tiempos (1 y 5 min.) y temperaturas (30 y 60 °C), buscando las mejores condiciones de adsorción e intercambio de los iones bajo estudio.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La matriz del diseño experimental empleado se muestra a continuación:

Experimento	Número	d (mm)	C_i (g/l)	PH	Pulso (s)	t (min.)	T (°C)	Porcentaje
8	1	0,12	1,00	8	0,50	5	30	97.65
13	2	0,07	0,50	8	6,00	5	30	98.57
15	3	0,07	1,00	8	6,00	1	60	73.53
7	4	0,07	1,00	8	0,50	1	30	64.71
11	5	0,07	1,00	4	6,00	5	30	52.46
1	6	0,07	0,50	4	0,50	1	30	54.39
5	7	0,07	0,50	8	0,50	5	60	97.98
4	8	0,12	1,00	4	0,50	1	60	56.52
6	9	0,12	0,50	8	0,50	1	60	89.76
12	10	0,12	1,00	4	6,00	1	30	95.29
16	11	0,12	1,00	8	6,00	5	60	73.53
2	12	0,12	0,50	4	0,50	5	30	54.77
3	13	0,07	1,00	4	0,50	5	60	56.91
9	14	0,07	0,50	4	6,00	1	60	88.48
10	15	0,12	0,50	4	6,00	5	60	61.38
14	16	0,12	0,50	8	6,00	1	30	58.92

Tabla 2. Matriz del diseño experimental (d: diámetro; t: tiempo; T: temperatura).

La ecuación correspondiente al Porciento de adsorción es:

$$Y = 81,14 - 1032,44 A - 52,66 B + 4,20 C + 0,69 D + 1,60 F + 1381,32 A*B - 2,02 B*F \quad (7)$$

siendo:

A: Diámetro de partícula
B: Concentración inicial
C: pH
D: Pulso
E: Tiempo
F: Temperatura

Como se puede apreciar los valores altos de pH, pulso y temperatura favorecen el proceso de intercambio de los iones Ni(II), siendo el primero de alta incidencia, debido a que los iones Ni^{2+} pueden interactuar más fácilmente con los centros activos en la superficie del sólido dada la ausencia de los iones hidronio que se adsorben con mayor facilidad a bajos valores de pH provocando un bloqueo de los mencionados sitios. Del mismo modo, el intercambio se favorece al incrementar el pulso y la temperatura ya que éstos inciden favorablemente sobre los procesos difusivos al disminuir los gradientes de concentración.

A continuación se muestran los valores de los parámetros cinéticos del proceso a batch:

Experimento	Número	D_i	B	C_t	D_e	K	R	Porciento
8	1	$1,080 \cdot 10^{-6}$	0,094247	511,95	$9,26 \cdot 10^{-7}$	10,4813	0,09099	97,65
13	2	$3,675 \cdot 10^{-7}$	0,094247	253,58	$4,92 \cdot 10^{-7}$	10,2901	0,09444	98,57
15	3	$3,675 \cdot 10^{-7}$	0,094247	632,35	$7,35 \cdot 10^{-7}$	17,1998	0,03380	73,53
7	4	$3,675 \cdot 10^{-7}$	0,094247	676,45	$6,47 \cdot 10^{-7}$	20,9071	0,02288	64,71
11	5	$3,675 \cdot 10^{-7}$	0,094247	737,7	$5,25 \cdot 10^{-7}$	28,1243	0,01264	52,46
1	6	$3,675 \cdot 10^{-7}$	0,094247	364,03	$2,72 \cdot 10^{-7}$	26,7715	0,01395	54,39
5	7	$3,675 \cdot 10^{-7}$	0,094247	255,05	$4,90 \cdot 10^{-7}$	10,4123	0,09224	97,98
4	8	$1,080 \cdot 10^{-6}$	0,094247	717,4	$5,15 \cdot 10^{-7}$	25,3857	0,01551	56,52
6	9	$1,080 \cdot 10^{-6}$	0,094247	275,6	$4,49 \cdot 10^{-7}$	12,2816	0,06630	89,76
12	10	$1,080 \cdot 10^{-6}$	0,094247	523,6	$9,53 \cdot 10^{-7}$	10,9886	0,08281	95,29
16	11	$1,080 \cdot 10^{-6}$	0,094247	632,35	$7,35 \cdot 10^{-7}$	17,1998	0,03380	73,53
2	12	$1,080 \cdot 10^{-6}$	0,094247	357,73	$2,85 \cdot 10^{-7}$	25,1432	0,01582	54,77
3	13	$3,675 \cdot 10^{-7}$	0,094247	215,45	$5,69 \cdot 10^{-7}$	25,1432	0,01582	56,91
10	14	$1,080 \cdot 10^{-6}$	0,094247	346,55	$3,07 \cdot 10^{-7}$	22,5839	0,01961	61,38
14	15	$1,080 \cdot 10^{-6}$	0,094247	352,7	$2,95 \cdot 10^{-7}$	23,9443	0,01744	58,92
9	16	$3,675 \cdot 10^{-7}$	0,094247	278,85	$4,42 \cdot 10^{-7}$	12,6040	0,06294	88,48

Tabla 3. Parámetros cinéticos del proceso a batch.

La dependencia entre el porciento y el coeficiente de equilibrio de distribución (K) muestra una linealidad aproximada con coeficiente de correlación de 0,991, así como la relación entre la constante de velocidad del mecanismo de difusión externa (R) y el por ciento de adsorción cuya linealidad aproximada queda demostrada por el coeficiente de correlación de 0,982. Al comparar las magnitudes R y B se aprecia que el mecanismo controlante es la difusión en la capa externa.

Al estudiar las isoterms de intercambio se establece la relación de la capacidad de intercambio (mg/0,1 g de adsorbente) versus la concentración de equilibrio (mg/l) la cual se ajusta al modelo de Freundlich. ⁽⁶⁾ La ecuación ajustada tiene la forma $q_a = k(C_a)^{1/n}$ cuyos valores de q_a y C_a se muestran a continuación:

q_a	C_a
19.70	0.00030
39.06	0.94
40.58	7.41
30.02	0.47

La ecuación del modelo de Freundlich con sus respectivas constantes se muestran a continuación:

$$\log q_a = 1.5478 + 0.07289 \log C_a \quad (8)$$

donde:
k: 35.30
n: 13.72
R²: 0.97

V. CONCLUSIONES

1. El proceso de adsorción de iones Ni²⁺ con impulsos ultrasónicos depende sensiblemente del pH, pulso, temperatura y tamaño de partícula.
2. Los valores de adsorción más adecuados se logran empleando partículas de 0,07 mm de diámetro, pH=8, concentración inicial de la solución de iones Ni²⁺ de 0,5 g/l, pulso ultrasónico de 6 durante 5 min. y 30°C de temperatura, lográndose una adsorción de 197 mg/g de adsorbente.
3. A partir de los parámetros del modelo de Freundlich se puede afirmar que el adsorbente es un intercambiador de iones adecuado.

VI. REFERENCIAS

1. Nagata, S. "Mixing Principles and Applications". John Wiley & Sons, New York, 1975.
2. Davies, J. T. "Turbulence Phenomena", Academic Press, London, 1972.
3. Henglein, A. "Luminescence and Chemical Action by pulse ultrasound". Institute Berlin GmbH. 1988.
4. Agranat B., Dubrovin M., Javski N., Eskin G. "Fundamentos de la Física y la técnica de los ultrasonidos". Editorial Mir. Moscú. 1992.
5. Lorimer, J. P. "The physical aspects". School of chemistry, Coventry Polytechnic, Coventry. *Chem. Soc. Rev.*, 1987, 16, 239-274.
6. Chelishchev, N. F. "Propiedades de intercambio iónico de las zeolitas naturales de alto contenido de silicio". Moscú. 1988.

ABSTRACT

The determination that governs the process of Nickel (II) ions adsorption in a product silica base of zeolitic structure obtained by gelification process is exposed. Two fractions with different particle diameter (0.071 and 0.125 mm) are chosen, which the apparent density, apparent density for imprisonment, true density, compressibility, porosity, form factor, specific surface and pore volume are determined. The sorption process were carried out with certain acidity conditions, temperature, pulse, concentration of Ni²⁺ ions and particle diameter. Some kinetic parameters of adsorption batch process, like internal diffusion coefficient, half time concentration, speed constant of internal diffusion, speed coefficient of internal and external diffusion mechanisms are also determined, being demonstrated that the mechanism that control the adsorption process is the diffusion in the external layer. The parameters corresponding to the Freundlich pattern are too determined.

Key word: Adsorption, zeolitoide gel, ultrasound, batch, Freundlich Model